

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-220221

(43)公開日 平成6年(1994)8月9日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|--------------------------|---------|-----------|----|--------|
| C 0 8 J 5/18 | CEX | 9267-4F | | |
| | CEY | 9267-4F | | |
| B 2 9 C 71/02 | | 7344-4F | | |
| B 6 5 D 85/50 | | A 7445-3E | | |
| C 0 8 J 7/00 | 3 0 1 A | 7310-4F | | |

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全11頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-31404

(22)出願日 平成5年(1993)1月27日

(71)出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72)発明者 田中 英明

茨城県新治郡玉里村大字上玉里字新林21-138

(72)発明者 大場 弘行

茨城県新治郡千代田町稲吉4丁目7番23号

(72)発明者 広瀬 和彦

千葉県我孫子市泉38-5-105

(74)代理人 弁理士 西川 繁明

(54)【発明の名称】 ガスバリアー性フィルム及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 PVAとポリ(メタ)アクリル酸との混合物から形成したフィルムであって、高湿度条件下でのガスバリアー性が顕著に優れ、しかも耐水性に優れたフィルムを提供すること。

【構成】 ポリビニルアルコールとポリ(メタ)アクリル酸とを重量比95:5~20:80で含有する混合物から形成されたフィルムからなり、30℃及び80%RHの条件下で測定した酸素透過係数が $1.25 \times 10^{-3} \text{ ml (STP) } \cdot \text{ cm/m}^2 \cdot \text{ h} \cdot \text{ atm (Pa)}$ 以下であることを特徴とするガスバリアー性フィルム。ポリビニルアルコールとポリ(メタ)アクリル酸とを重量比95:5~20:80で含有する混合物からフィルムを形成し、次いで、該フィルムを下記関係式(a)及び(b)を満足する条件で熱処理することを特徴とするガスバリアー性フィルムの製造方法。

(a) $\log t \geq -0.0282 \times T + 14.14$

(b) $373 \leq T \leq 523$

[式中、tは、熱処理時間(min)で、Tは、熱処理温度(K)である。]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルアルコールとポリ（メタ）アクリル酸とを重量比95：5～20：80で含有する混合物から形成されたフィルムからなり、30℃及び80%相対湿度の条件下で測定した酸素透過係数が $1.25 \times 10^{-3} \text{ ml (STP) } \cdot \text{ cm/m}^2 \cdot \text{ h} \cdot \text{ atm (Pa)}$ 以下であることを特徴とするガスバリアー性フィルム。

【請求項2】 ポリビニルアルコールとポリ（メタ）アクリル酸とを重量比95：5～20：80で含有する混合物からフィルムを形成し、次いで、該フィルムを下記関係式（a）及び（b）を満足する条件で熱処理することを特徴とするガスバリアー性フィルムの製造方法。

$$(a) \log t \geq -0.0282 \times T + 14.14$$

$$(b) 373 \leq T \leq 523$$

〔式中、tは、熱処理時間（min）で、Tは、熱処理温度（K）である。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガスバリアー性フィルムに関し、さらに詳しくは、ポリビニルアルコール（PVA）とポリ（メタ）アクリル酸とを含む混合物から形成された酸素ガスバリアー性に優れたフィルムに関する。本発明のフィルムは、耐水性及び酸素ガスバリアー性に優れ、かつ、塩素原子を含まないため、食品包装材料などの用途に好適である。

【0002】

【従来の技術】PVAフィルムは、溶媒として水を使用する流延法または押出法により製膜される。PVAフィルムは、柔軟性及び非常電性であるとともに、酸素ガスバリアー性が乾燥状態では合成樹脂フィルム中で最も優れているという特徴を持っている。そこで、従来、PVAフィルムのこのガスバリアー性を利用して、酸素ガスバリアー性を必要とする包装材料分野での用途展開が図られてきた。しかしながら、PVAフィルムの酸素ガスバリアー性は、湿度依存性が大きく、高湿度条件下では吸湿によりこのガスバリアー性が大きく損なわれる。また、PVAフィルムは、沸騰水中で容易に溶解してしまう。

【0003】従来、PVAフィルムを実用的な酸素ガスバリアー性が求められる用途に使用する場合には、PVAフィルムと他のフィルムとの2層以上の多層構成のラミネートフィルムとして、湿度の影響をできるだけ少なくするようにしてきた。しかし、ラミネートフィルムとする方法では、耐湿性及び耐水性の点でいまだ不十分であり、PVAフィルム自体の耐水性を向上させ、かつ、高湿度下でも十分な酸素ガスバリアー性を持たせることが望まれている。

【0004】PVAフィルムの上記問題点を解決するために、これまで、例えば、下記のような各種の検討が行

なわれている。

① PVAの水酸基の化学修飾による耐水化：アルデヒド類を用いて、PVAの水酸基をアセタール化する方法が知られている。しかしながら、この方法では、PVAの水に対する不溶化は実現しても、成形物の吸水による酸素ガスバリアー性能の低下が著しい。米国特許第2,169,250号には、PVAとポリカルボン酸との混合水溶液からフィルムや繊維等を形成し、次いで加熱することにより、PVAの水酸基とポリカルボン酸とを反応させて架橋構造を形成させ、水に不溶化とする方法が提案されている。

【0005】② 熱処理による耐水化：PVAフィルムは、熱処理により結晶化し易く、耐水性が向上する。また、PVAフィルムは、二軸延伸することにより、配向結晶化が進むとともに機械的性質が改善される。そこで、PVAフィルムを二軸延伸及び熱処理することにより、耐水・耐湿性を改善する方法が知られている。しかし、この方法により水不溶化は実現しても、PVAフィルムの吸湿による酸素ガスバリアー性能の低下が著しく、特に高湿度条件下では、吸湿による変形や物性変化を起こす。

【0006】③ ポリ塩化ビニリデンラテックスコートによる耐水化：PVAフィルムに、防湿性付与のためにポリ塩化ビニリデンラテックスをコートする方法が知られている。しかしながら、廃棄物処理の際の焼却時に、ポリ塩化ビニリデン中の塩素に起因する塩素ガスが発生するため、環境上の問題点がある。

【0007】④ 共重合による耐水化：エチレンと酢酸ビニルの共重合体を加水分解するとエチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）が得られる。EVOHフィルムは、PVAフィルムの特徴である酸素ガスバリアー性を保ちながら、熱可塑性フィルムの性質を合わせ持つフィルムである。しかし、EVOHフィルムの酸素ガスバリアー性の湿度依存性は大きく、吸湿による酸素ガスバリアー性能の低下防止についての改良は、いまだ不十分である。

【0008】以上、説明したように、従来の耐水化策は、乾燥条件下におけるPVAフィルムの優れた酸素ガスバリアー性能を高湿度下、あるいは高温・高湿度下でも維持するという観点からは、いまだ不十分なものである。一方、PVAとポリアクリル酸との混合物を用いたフィルムやシートが提案されているが（例えば、特開昭63-47743号、特公平2-14376号、特公平2-27941号）、これらのフィルムやシートは、いずれも水溶性または水吸収性であり、耐水性かつ酸素ガスバリアー性のフィルムではない。

【0009】ところで、前記米国特許第2,169,250号には、PVAと反応させるポリカルボン酸としてポリメタクリル酸やポリアクリル酸を用いる場合についても開示されている。そして、その具体例として、PV

A水溶液中でメタクリル酸モノマーを重合させ、得られた混合物を支持体上に流延し、水を蒸発させたのち、140℃で5分間加熱してPVAとポリメタクリル酸とを反応させて水不溶化フィルムを得たことが記載されている(実施例I)。しかしながら、本願発明者らの検討結果によれば、この熱処理条件では、高湿度条件下での酸素ガスバリアー性に優れたフィルムを得ることはできない。また、該文献に記載されているその他の具体的な熱処理条件(実施例II~V)を適用しても、PVAとポリ(メタ)アクリル酸との混合物から高湿度条件下での酸素ガスバリアー性に優れたフィルムを得ることができない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、PVAとポリ(メタ)アクリル酸との混合物から形成したフィルムであって、高湿度条件下での酸素ガスバリアー性が顕著に優れ、しかも耐水性に優れたフィルムを提供することにある。

【0011】本願発明者らは、鋭意研究した結果、PVAとポリ(メタ)アクリル酸との特定割合の混合物から、例えば、該混合物の水溶液を支持体上に流延した後、乾燥することにより、フィルムを形成し、次いで、特定の条件下で熱処理することにより、PVA単体のフィルムの場合と比較して、乾燥条件下ではもとより、高湿度下でも顕著に改善された酸素ガスバリアー性(酸素透過係数)を有する耐水性に優れたフィルムが得られることを見いだした。また、このフィルムは、塩素原子を含んでいないため、焼却時に塩素ガスを発生することがない。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、ポリビニルアルコールとポリ(メタ)アクリル酸とを重量比95:5~20:80で含有する混合物から形成されたフィルムからなり、30℃及び80%相対湿度(RH)の条件下で測定した酸素透過係数が $1.25 \times 10^{-3} \text{ ml (STP) } \cdot \text{ cm/m}^2 \cdot \text{ h} \cdot \text{ atm (Pa)}$ 以下であることを特徴とするガスバリアー性フィルムが提供される。

【0013】また、本発明によれば、ポリビニルアルコールとポリ(メタ)アクリル酸とを重量比95:5~20:80で含有する混合物からフィルムを形成し、次いで、該フィルムを下記関係式(a)及び(b)を満足する条件で熱処理することを特徴とするガスバリアー性フィルムの製造方法が提供される。

$$(a) \log t \geq -0.0282 \times T + 14.14$$

$$(b) 373 \leq T \leq 523$$

〔式中、tは、熱処理時間(min)で、Tは、熱処理温度(K)である。〕

【0014】以下、本発明について詳述する。本発明に

において使用するPVAとしては、好ましくはケン化度が95%以上、より好ましくは98%以上であって、平均重合度が好ましくは300~2500、より好ましくは300~1500の範囲のものが望ましい。

【0015】本発明で使用するポリ(メタ)アクリル酸は、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸あるいはこれらの混合物であって、分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物である。好適なものとして、アクリル酸あるいはメタクリル酸のホモポリマーやコポリマーなどを例示することができる。ポリ(メタ)アクリル酸の平均分子量としては、2000~250000の範囲のものが好ましい。

【0016】高ケン化度のPVAとポリ(メタ)アクリル酸との混合系は、相溶性に優れており、例えば、水溶液にした場合、均一な混合溶液が得られる。これらの混合物からフィルムを形成するには、混合物水溶液をガラス板やプラスチックフィルム等の支持体上に流延し、乾燥して皮膜を形成させる方法(溶液流延法)、あるいは混合物の高濃度の水溶液をエキストルーダーにより吐出圧力をかけながら細隙から膜状に流延し、含水フィルムを回転ドラムまたはベルト上で乾燥する方法(押出法)などがある。これらの製膜法の中でも、溶液流延法は、PVAとポリ(メタ)アクリル酸との混合物水溶液から透明性に優れた乾燥皮膜を得ることができるため好ましい。

【0017】PVAとポリ(メタ)アクリル酸との混合物を得るには、各ポリマーを水に溶解させる方法、各ポリマーの水溶液を混合する方法、PVA水溶液中で(メタ)アクリル酸モノマーを重合させる方法、などが採用される。また、水以外の溶剤を用いて混合物としてもよい。溶液流延法を採用する場合には、ポリマー濃度は、通常5~30重量%程度とする。なお、水溶液または水溶液を作成する場合、所望によりアルコールなど水以外の溶剤や柔軟剤等を適宜添加してもよい。また、フィルムの厚みは、使用目的に応じて適宜定めることができ、特に限定されないが、通常0.1~500μm、好ましくは0.5~200μm、最も好ましくは1~100μm程度である。

【0018】図1は、PVAとポリアクリル酸との混合比を変化させて、溶液流延法により各種組成の乾燥皮膜を得、それらを200℃で15分間熱処理したフィルムについて、80%RH、30℃、厚さ3μmでの酸素透過度を測定したデーター(表1参照)をグラフとして示したものである。図1から明らかなように、PVAの含有量が20~95重量%の範囲内において、PVA単体フィルムの場合と比較して、高湿度条件下で優れた酸素ガスバリアー性を示している。これらの実験データーから、PVAとポリ(メタ)アクリル酸との混合割合は、重量比で95:5~20:80であることが酸素ガスバリアー性改善の観点から必要であり、好ましくは90:

10~20:80、より好ましくは80:20~20:80である。

【0019】また、表1から本発明の熱処理法によれば、驚くべきことに、ポリ(メタ)アクリル酸の混合割合が多くなるほど、100%RH、30℃、厚さ3μmの条件下においても酸素透過度が顕著に改善されたフィルムを得ることができる。具体的には、PVAとポリ(メタ)アクリル酸との混合割合が、重量比で60:40~20:80、より好ましくは50:50~20:80の範囲で、100%RH(30℃)という極めて過酷な高湿度条件下であっても、優れた酸素ガスバリア性を有するフィルムを得ることができる。

【0020】図2には、PVAとポリアクリル酸との重量比60:40の混合物水溶液から溶液流延法により作成した乾燥皮膜(厚み3μm)について、熱処理温度及び熱処理時間を変化させて各熱処理フィルムを作成し、酸素透過度(30℃、80%RH)を測定したデータ(表2参照)をグラフ化して示した。図2から明らかなように、酸素透過度が小さなフィルムを作成するには、熱処理温度が高い場合には、比較的短時間でよいが、熱処理温度が低くなるほど長時間を必要とする。熱処理したPVA単体フィルム(厚み3μm)の酸素透過度(30℃、80%RH)が100ml(STP)/m²・day・atm{Pa}程度である。そこで、熱処理温度、熱処理時間及び酸素透過度に関する実験データを整理すると、高湿度下で、PVAとポリ(メタ)アクリル酸との混合物フィルムの酸素透過度をPVA単体フィルムよりも改善されたものとするためには、熱処理温度と熱処理時間が下記の関係式(a)及び(b)を満足する条件で熱処理することが必要であることが判明した。

【0021】(a) $\log t \geq -0.0282 \times T + 14.14$

(b) $373 \leq T \leq 523$

[式中、tは、熱処理時間(min)で、Tは、熱処理温度(K)である。]

この熱処理条件を採用することにより、PVAとポリ(メタ)アクリル酸との混合物から形成されたフィルムであって、30℃及び80%RHの条件下で測定した酸素透過係数が 1.25×10^{-3} ml(STP)・cm/m²・h・atm{Pa}以下の優れたガスバリア性を有するフィルムを得ることができる。

【0022】厚み3μmのフィルムであって、50ml(STP)/m²・day・atm{Pa}以下の酸素透過度(30℃、80%RH)を達成するには、下記関係式(c)を満足させる熱処理条件を採用することが好ましい。

(c) $\log t \geq -0.0278 \times T + 14.14$

この熱処理条件(c)により、酸素透過係数(30℃、80%RH) 6.25×10^{-4} ml(STP)・cm/m²・h・atm{Pa}以下のフィルムを得ることが

できる。

【0023】同様に、厚み3μmのフィルムであって、25ml(STP)/m²・day・atm{Pa}以下の酸素透過度(30℃、80%RH)を達成するには、下記関係式(e)を満足させる熱処理条件を採用することが好ましい。

(e) $\log t \geq -0.0274 \times T + 14.14$

この熱処理条件(e)により、酸素透過係数(30℃、80%RH) 3.13×10^{-4} ml(STP)・cm/m²・h・atm{Pa}以下のフィルムを得ることができる。

【0024】熱処理温度は、100℃(373K)~250℃(523K)の範囲から選択される。しかしながら、この温度が低い範囲では、高度の酸素ガスバリア性フィルムを得るには、非常に長時間の熱処理時間を必要とし、生産性が低下する。熱処理温度が高くなる程、短い熱処理時間で高度の酸素ガスバリア性を得ることができるが、高過ぎると、PVAの融点近くになり、変色や分解のおそれがある。そこで、熱処理温度は、好ましくは120℃(393K)~240℃(513K)、より好ましくは160℃(433K)~230℃(503K)である。

【0025】ところで、PVAとポリ(メタ)アクリル酸との混合割合が90:10~50:50(重量比)の範囲内において、両者の混合物水溶液を流延し、乾燥皮膜とただけで、乾燥条件下(30℃、0%RH、厚さ3μm)における酸素透過度は、同様にして作成したPVA単体フィルムと比較して、改善され、PVA:ポリアクリル酸=80:20(重量比)のときに極小値をとることが分かった。ところが、この乾燥皮膜は、PVA単体フィルムと同様、その優れたガスバリア性能は、乾燥及び低湿度条件下に限られ、高湿度条件下においては、皮膜の吸湿によって、それが大きく損なわれるばかりか、沸騰水中では、皮膜が容易に溶解してしまう。

【0026】これに対して、本発明の熱処理条件を採用すれば、高湿度条件下でも従来得られなかった高度の酸素ガスバリア性を有する耐水性のフィルムを得ることができる。前記したとおり、米国特許第2,169,250号には、PVAとポリメタクリル酸との混合物からなる熱処理フィルムが開示されているけれども、その熱処理条件は、単に架橋構造を形成して、水に不溶化するためであって、具体的に示されている熱処理温度及び熱処理時間を混合物フィルムに適用しても、高湿度条件下で高度のガスバリア性を有するフィルムを得ることができない。この点で、本件発明で採用する熱処理条件は、従来開示されていない新規なものであり、それによって得られるフィルムも新規な酸素ガスバリア性フィルムである。本発明のガスバリア性フィルムは、高湿度条件下で高度の酸素ガスバリア性を有しているため、単独または他のフィルムとのラミネートフィルムと

して、特に食品包装材料の分野に好適である。

【0027】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0028】【実施例1】PVAとしてクラレ（株）社製のポバール105（ケン化度98.5%、平均重合度500）を用い、また、ポリアクリル酸（PAA）として和光純薬工業（株）社製のポリアクリル酸25重量%水溶液（平均分子量150000）を用いて、各10重量%水溶液を調製し、それらを混合して PVA:PAA=60:40（重量比）の混合水溶液を作成した。

【0029】この混合水溶液を延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み16 μ mの延伸PETフィルム）上にメイヤーバーを用いてコーティングし、次いで、ドライヤーを用いて水を蒸発させて、厚み3 μ mの乾燥皮膜を得た。この乾燥皮膜が形成された延伸PETフィルムをオープン中で200℃で15分間熱処理したところ、80%RH、30℃における乾燥皮膜の酸素透過度は、厚み3 μ m当たりで21ml（STP）/m²・day・atm {Pa} となり、非常に酸素ガスバリアー性に優れたフィルムが得られた。この熱処理フィルムは、沸騰水に不溶であった。

【0030】＜酸素透過度の測定＞酸素透過度は、Modern Control社製、酸素透過試験器OX-TRAN 2/20および100TWINを用いて測定し、以下の計算式により、P_{film} を計算することにより本願発明のフィルムの酸素透過度を求めた。

$$1/P_{total} = 1/P_{film} + 1/P_{PET}$$

ただし、P_{total}：本願発明のフィルムがコートされた延伸PETフィルムの酸素透過度

P_{film}：本願発明フィルムの酸素透過度

P_{PET}：支持体である延伸PETフィルムの酸素透過度

【0031】【比較例1】実施例1において、PVAとPAAとの混合水溶液にかえて、PVAの10重量%水溶液を用いたこと以外は、同様にして、延伸PET上で

厚さ3 μ mの乾燥皮膜を作成し、熱処理を行なうことにより、80%RH、30℃における酸素透過度が厚み3 μ m当たりで100ml（STP）/m²・day・atm {Pa} のPVAフィルムが得られた。このPVAフィルムは、沸騰水中で溶解した。また、PVAとPAAとの混合物水溶液にかえて、PAAの10重量%水溶液を用いたこと以外は、同様にして、乾燥皮膜を熱処理して、酸素透過度が厚み3 μ m当たり10000ml（STP）/m²・day・atm {Pa} のPAAフィルムが得られた。このPAAフィルムは沸騰水中で溶解した。

【0032】【実施例2及び比較例2】実施例1で使用したPVA及びPAAの各10重量%水溶液を用い、表1に示したようにPVA/PAA=90/10~20/80の重量組成となるような混合水溶液を作成し、実施例1と同様にして延伸PETフィルム上に厚さ3 μ mの乾燥皮膜を形成させた。なお、比較のためにPVA/PAA=10/90のものについても同様に作成した（比較例2）。

【0033】（1）得られた各乾燥皮膜を熱処理することなく、0%RH、30℃の乾燥条件下で酸素透過度を測定した。その結果を表1に示す（表1中「Dry」の欄を参照）。

（2）得られた各乾燥皮膜を200℃で15分間熱処理して、熱処理フィルムを作成した。この熱処理フィルムについて、80%RH、30℃の高湿度条件下で酸素透過度を測定した。その結果を表1に示す（表1中、「80%RH」の欄参照）。

（3）前記熱処理フィルムについて、100%RH、30℃の高湿度条件下で酸素透過度を測定した。その結果を表1に示す（表1中、「100%RH」の欄参照）。

【0034】なお、表1には実施例1と比較例1で得られた熱処理の有無のフィルムについて、上記条件下で測定した酸素透過度の結果が合わせて示してある。

【0035】

【表1】

| 組 成 (重量比) | | 酸素透過度 ml (STP)/m ² ·day·atm{Pa}, (30°C, 3μm) | | |
|--------------|-----|--|---------|----------|
| PVA | PAA | Dry | 80 % RH | 100 % RH |
| 100 | 0 | 1.2 | 100 | 1820 |
| 90 | 10 | 1.2 | 39 | 1040 |
| 80 | 20 | 0.3 | 19 | 190 |
| 70 | 30 | 0.4 | 19 | 220 |
| 60 | 40 | 0.9 | 21 | 110 |
| 50 | 50 | 1.2 | 16 | 77 |
| 30 | 70 | 2.1 | 17 | 49 |
| 25 | 75 | — | 17 | 20 |
| 20 | 80 | — | 35 | 37 |
| 10 | 90 | 3.0 | 1350 | N.D.* |
| 0 | 100 | 2.6 | 10000 | N.D.* |

(*) N. D. は、酸素透過度を測定中にフィルムが溶解しはじめ、フィルムの形状を保持することができなくなり、測定不能であったことを意味する。また、表1のデータ中、80%RH、30℃で測定した酸素透過度とPVA含有量との関係データを図1にグラフ化して示す。

【0036】表1及び図1から明らかなように、本願発明のフィルムは、80%RH、30℃の高湿度条件下で優れた酸素ガスバリア性を有していることがわかる。さらに、100%RH、30℃という極端な高湿度条件下でも優れた酸素ガスバリア性が保持されている特徴も持っている。そして、熱処理を行なって得られた本願発明のフィルムは、すべて沸騰水に不溶であった。これ

に対し、熱処理を行なわなかったフィルムは、いずれも沸騰水に溶解した。

【0037】【実施例3】実施例1と同様にして、PVA:PAA=60:40（重量比）の組成をもつ厚さ3μmの乾燥皮膜を延伸PET上に作成した。この乾燥皮膜が形成された延伸PETフィルムをオープン中で、熱処理温度及び熱処理時間を表2に示すように変化させて熱処理を行った。各熱処理フィルムについて、80%RH、30℃での酸素透過度を測定した。結果を表2に示す。

【0038】

【表2】

| 熱処理条件 | | 酸素透過度 |
|-------|------|---|
| 温度 | 時間 | ml (STP) / m ² · day · atm {Pa} (30°C, 80%RH, 3 μm) |
| 120°C | 2時間 | N.D.* |
| | 4時間 | N.D.* |
| | 8時間 | 1010 |
| | 16時間 | 280 |
| | 31時間 | 100 |
| 140°C | 1時間 | 1570 |
| | 2時間 | 430 |
| | 4時間 | 110 |
| | 8時間 | 35 |
| | 16時間 | 14 |
| 160°C | 30分 | 330 |
| | 1時間 | 52 |
| | 2時間 | 22 |
| | 4時間 | 9 |
| 180°C | 15分 | 270 |
| | 30分 | 54 |
| | 1時間 | 14 |
| | 2時間 | 6 |
| 200°C | 3分 | 1200 |
| | 5分 | 260 |
| | 10分 | 55 |
| | 15分 | 21 |
| 230°C | 3分 | 33 |
| | 5分 | 14 |
| | 10分 | 8 |

(*) N. D. は、コートフィルムの支持体である延伸PETフィルムの酸素透過度と本願発明のフィルムがコートされた延伸PETフィルムの酸素透過度とが接近しているために、測定不能であったことを意味する。また、表2のデータを各熱処理温度ごとに、熱処理時間と酸素透過度との関係について図2にグラフ化した。

【0039】比較例1に示したとおり、PVAフィルム(厚み3 μm)を200°Cで15分間熱処理すると、8

0%RH、30°Cにおける酸素透過度が100ml (STP) / m² · day · atm {Pa} のフィルムが得られる。そこで、図2において、酸素透過度100ml (STP) / m² · day · atm {Pa} の直線と各熱処理温度の線との交点を求め、それぞれの交点を縦軸を温度、横軸を熱処理時間 (hr) の常用対数としてグラフ化し、直線として図3に表した。この直線は、100ml (STP) / m² · day · atm {Pa} の酸

酸素透過度を得るための熱処理温度と時間を示し、これより少ない酸素透過度、すなわち酸素透過係数が $1.25 \times 10^{-3} \text{ ml (STP)} \cdot \text{cm} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm} \{ \text{Pa} \}$ 以下とするためには前記関係式(a)及び(b)で表される範囲内での熱処理が必要である。図3の斜線部は、この範囲の一部を示したものである。

【0040】また、酸素透過度 $50 \text{ ml (STP)} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm} \{ \text{Pa} \}$ の直線を採用すると、前記関係式(c)を得ることができ、 $25 \text{ ml (STP)} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm} \{ \text{Pa} \}$ の直線を採用すると、前記関係式(e)を得ることができる。

【0041】【実施例4及び比較例3】PVAとして実施例1で使用したものをを用い、また、ポリメタクリル酸(PMAA)として日本純薬工業(株)社製のポリメタクリル酸(AC-30H)20重量%水溶液(平均分子量50000)を用いて、各10重量%水溶液を調製、それらを混合してPVA:PMAA=90:10及び80:20(重量比)の混合水溶液を作成した。

【0042】これらの混合水溶液を用いて実施例1と同様にしてそれぞれ厚さ $3 \mu\text{m}$ の乾燥皮膜を作成し、 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で15分間熱処理を行ない、 $80\% \text{ RH}$ 、 30°C における乾燥皮膜の酸素透過度を測定した。厚さ $3 \mu\text{m}$ 当りで、PVA:PMAA=90:10のものが $18 \text{ ml (STP)} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm} \{ \text{Pa} \}$ 、また、80:20のものが $31 \text{ ml (STP)} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm} \{ \text{Pa} \}$ であった。そして、これらの熱処理フィルムは、いずれも沸騰水に不溶であった(実施例4)。このようにPVA/PMAA=90/10~80/20(重量比)から得られるフィルムは、高湿度下での酸素ガスバリアー性が優れていることがわかる。

【0043】また、比較のために、PVAとPMAAとの混合水溶液のかわりにPMAA10重量%水溶液を用いた以外は、実施例4と同様にして乾燥皮膜を作り、熱

処理を行なった。酸素透過度は、 $5000 \text{ ml (STP)} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm} \{ \text{Pa} \}$ で、熱処理フィルムは沸騰水で溶解した(比較例3)。

【0044】

【発明の効果】PVAフィルムは、酸素透過度の湿度依存性が大きく、高湿度下での利用には適さなかった。従来、PVAフィルムの耐水化について多くの提案がなされているが、乾燥条件下における優れた酸素ガスバリアー性を高湿度下でも十分に維持するという観点からは、いまだ不十分なものであり、さらに高温、高湿度下での利用は難しい。これに対して、本発明によれば、PVAとポリ(メタ)アクリル酸との混合物から形成したフィルムであって、特定の熱処理条件を採用することにより、高湿度条件下でのガスバリアー性が顕著に優れ、しかも耐水性に優れたフィルムを提供することができる。本発明のフィルムは、高湿度下でも優れた酸素ガスバリアー性を発揮し、しかも高温高湿下でも優れた耐水性を有するため、食品包装材料として、畜肉、ハム、ソーセージ等の畜肉加工品やジュース、サイダー等酸素によって変質し易い食品、飲料等の包装に好適である。

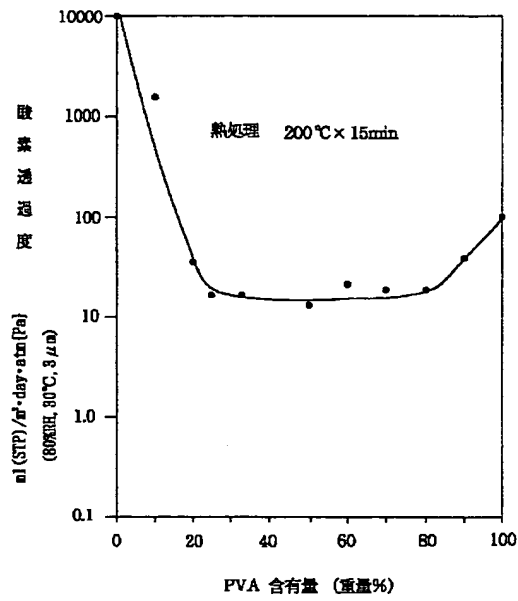
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、PVAとPAAとの混合割合を変化させて得た熱処理フィルムについて、PVA含有量と酸素透過度との関係を示すグラフである。

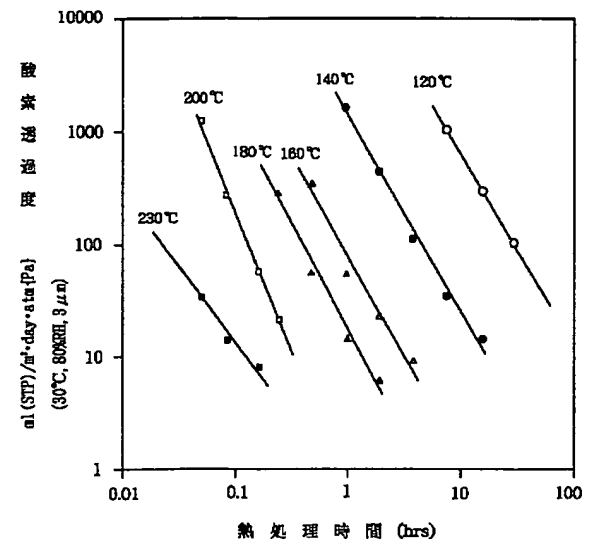
【図2】図2は、熱処理温度を変化させて得たPVAとPAAとの混合物からなる熱処理フィルムについて、熱処理温度、熱処理時間及び酸素透過度の関係を示すグラフである。

【図3】図3は、酸素透過係数が $1.25 \times 10^{-3} \text{ ml (STP)} \cdot \text{cm} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm} \{ \text{Pa} \}$ 以下の熱処理フィルムを得るための熱処理条件を示すグラフである。

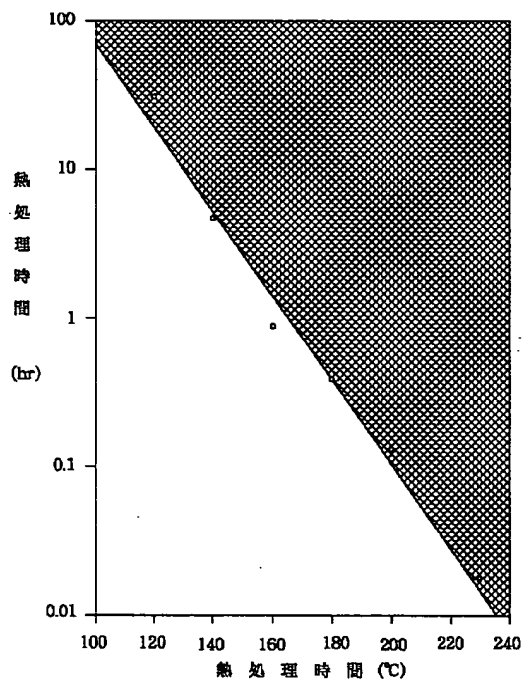
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成6年3月29日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】 以上、説明したように、従来の耐水化策は、乾燥条件下におけるPVAフィルムの優れた酸素ガスバリアー性能を高湿度下、あるいは高温・高湿度下でも維持するという観点からは、いまだ不十分なものである。一方、PVAとポリアクリル酸との混合物を用いたフィルムやシートが提案されているが（例えば、特公昭63-47743号、特公平2-14376号、特公平2-27941号）、これらのフィルムやシートは、いずれも水溶性または水吸収性であり、耐水性かつ酸素ガスバリアー性のフィルムではない。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】 厚み $3\mu\text{m}$ のフィルムであって、 $50\text{ml (STP)}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm (Pa)}$ 以下の酸素透過度（ 30°C 、 $80\%\text{RH}$ ）を達成するには、前記関係式（a）にかえて、下記関係式（c）を満足させる熱処理条件を採用することが好ましい。ただし、Tは前記関係式（b）を満足するものとする。

$$(c) \log t \geq -0.0278 \times T + 14.14$$

この熱処理条件（c）により、酸素透過係数（ 30°C 、 $80\%\text{RH}$ ） $6.25 \times 10^{-4} \text{ml (STP)} \cdot \text{cm}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm (Pa)}$ 以下のフィルムを得ることができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正内容】

【0023】 同様に、厚み $3\mu\text{m}$ のフィルムであって、 $25\text{ml (STP)}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm (Pa)}$ 以下の酸素透過度（ 30°C 、 $80\%\text{RH}$ ）を達成するには、前記関係式（a）にかえて、下記関係式（d）を満足させる熱処理条件を採用することが好ましい。ただし、Tは前記関係式（b）を満足するものとする。

$$(d) \log t \geq -0.0274 \times T + 14.14$$

この熱処理条件（d）により、酸素透過係数（ 30°C 、 $80\%\text{RH}$ ） $3.13 \times 10^{-4} \text{ml (STP)} \cdot \text{cm}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm (Pa)}$ 以下のフィルムを得ることができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】 この混合水溶液を延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み $16\mu\text{m}$ の延伸PETフィルム）上に卓上コーター（K CONTROL COATER 303、RK Print-Coat Instruments Ltd. 社製）を用い、メイヤーバーでコーティングし、次いで、ドライヤーを用いて水を蒸発させて、厚み $3\mu\text{m}$ の乾燥皮膜を得た。この乾燥皮膜が形成された延伸PETフィルムをオープン中で 200°C で15分間熱処理したところ、 $80\%\text{RH}$ 、 30°C における乾燥皮膜の酸素透過度は、厚み $3\mu\text{m}$ 当たりで $21\text{ml (STP)}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm (Pa)}$ となり、非常に酸素ガスバリアー性に優れたフィルムが得られた。この熱処理フィルムは、沸騰水に不溶であった。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】 表1及び図1から、本願発明のフィルムは、 $80\%\text{RH}$ 、 30°C の高湿度条件下で優れた酸素ガスバリアー性を有していることがわかる。さらに、 $100\%\text{RH}$ 、 30°C という極端な高湿度条件下でも優れた酸素ガスバリアー性が保持されている特徴も持っている。そして、熱処理を行なって得られた本願発明のフィルムは、すべて沸騰水に不溶であった。これに対し、熱処理を行なわなかったフィルムは、いずれも沸騰水に溶解した。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】 比較例1に示したとおり、PVAフィルム（厚み $3\mu\text{m}$ ）を 200°C で15分間熱処理すると、 $80\%\text{RH}$ 、 30°C における酸素透過度が $100\text{ml (STP)}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm (Pa)}$ のフィルムが得られる。そこで、図2において、酸素透過度 $100\text{ml (STP)}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm (Pa)}$ の直線と各熱処理温度の線との交点を求め、それぞれの交点を横軸を温度、縦軸を熱処理時間（hr）の常用対数としてグラフ化し、直線として図3に表した。この直線は、 $100\text{ml (STP)}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm (Pa)}$ の酸素透過度を得るための熱処理温度と時間を示し、これより少ない酸素透過度、すなわち酸素透過係数が $1.25 \times 10^{-3} \text{ml (STP)} \cdot \text{cm}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm (Pa)}$ 以下とするためには前記関係式（a）及び

(b) で表される範囲内での熱処理が必要である。図3の斜線部は、この範囲の一部を示したものである。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】 また、酸素透過度50ml (STP) / $\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm} \{ \text{Pa} \}$ の直線を採用すると、前記関係式(c)を得ることができ、25ml (STP) / $\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm} \{ \text{Pa} \}$ の直線を採用すると、前記関係式(d)を得ることができる。

【手続補正8】

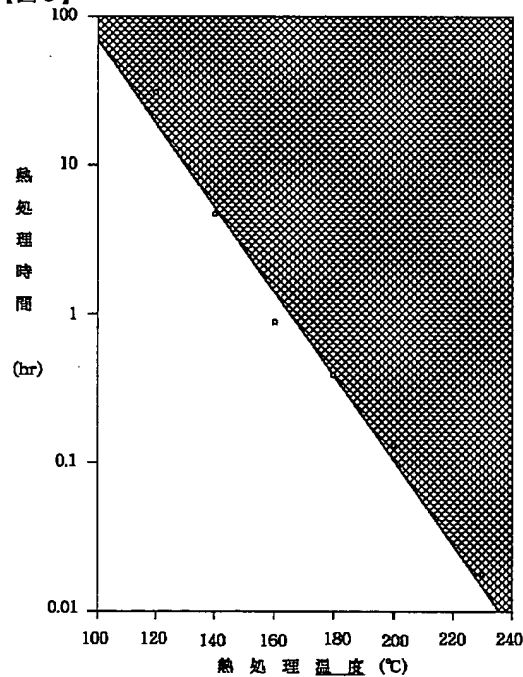
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C08L 29/04

33/00

// B29K 29:00

B29L 7:00

識別記号

LGT

LHR

庁内整理番号

6904-4J

7921-4J

FI

技術表示箇所

4F